

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2004年8月5日 (05.08.2004)

PCT

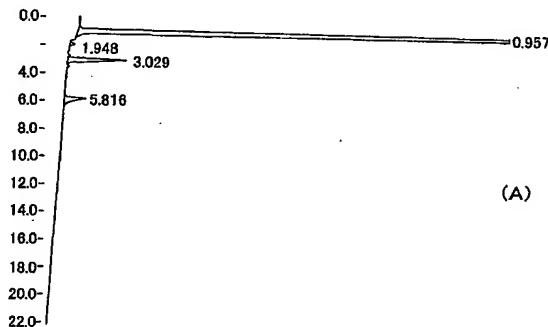
(10)国際公開番号
WO 2004/065663 A1

- (51)国際特許分類⁷: C25D 3/60
- (21)国際出願番号: PCT/JP2004/000524
- (22)国際出願日: 2004年1月22日 (22.01.2004)
- (25)国際出願の言語: 日本語
- (26)国際公開の言語: 日本語
- (30)優先権データ:
特願2003-015562 2003年1月24日 (24.01.2003) JP
特願2003-432338 2003年12月26日 (26.12.2003) JP
- (71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 石原
薬品株式会社 (ISHIHARA CHEMICAL CO., LTD.)
- [JP/JP]; 〒6520806 兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5番
26号 Hyogo (JP). 株式会社大和化成研究所 (DAIWA
FINE CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6740093 兵
庫県明石市二見町南二見21-8 Hyogo (JP). 三菱マ
テリアル株式会社 (MITSUBISHI MATERIALS COR
PORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区大手
町一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72)発明者; および
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 増田 昭裕 (MA
SUDA, Akihiro) [JP/JP]; 〒6691339 兵庫県三田市テク
ノパーク12-6 三菱マテリアル株式会社三田工場
内 Hyogo (JP). 小日向 正好 (KOHINATA, Masayoshi)
[JP/JP]; 〒6691339 兵庫県三田市テクノパーク12-
6 三菱マテリアル株式会社三田工場内 Hyogo (JP).
小幡 恵吾 (OBATA, Keigo) [JP/JP]; 〒6740093 兵庫県
明石市二見町南二見21-8 株式会社大和化成研究

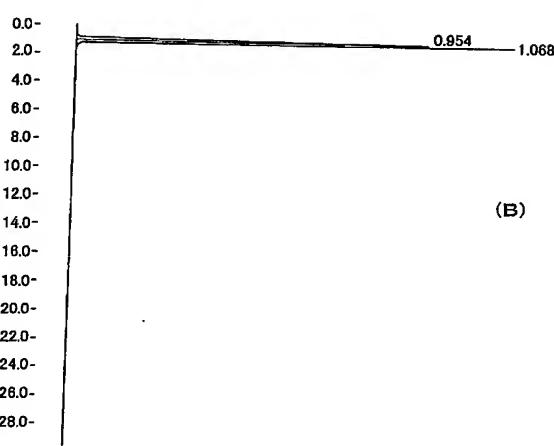
[続葉有]

(54) Title: TIN-CONTAINING PLATING BATH

(54)発明の名称: スズ含有メッキ浴



(A)



(B)

(57) Abstract: A tin-containing plating bath which contains (a) a soluble stannous salt, or a mixture of at least one soluble salt selected from the group consisting of copper salts, bismuth salts, silver salts, indium salts, zinc salts, nickel salts, cobalt salts and antimony salts and a soluble stannous salt and (b) at least one aliphatic sulfonic acid selected from the group consisting of alkanesulfonic acids and alkanolsulfonic acids, characterized in that the aliphatic sulfonic acid is purified one wherein the amount of impurity sulfur compounds composed of compounds having sulfur atoms of oxidation number + IV or less in the molecules thereof and compounds having sulfur atoms and chlorine atoms in the molecules thereof is minute trace or less. A tin plating film or tin alloy plating film excelling in reflow property, film appearance, etc. can be formed by the use of this plating bath.

(57) 要約: 本発明は、(a)可溶性第一スズ塩、又は銅塩、ビスマス塩、銀塩、インジウム塩、亜鉛塩、ニッケル塩、コバルト塩及びアンチモン塩からなる群から選ばれた少なくとも一種の可溶性塩と可溶性第一スズ塩との混合物、並びに(b)アルカンスルホン酸及びアルカノールスルホン酸からなる群から選ばれた少なくとも一種の脂肪族スルホン酸、を含有するスズ含有メッキ浴において、該脂肪族スルホン酸が、分子内に酸化数+IV以下のイオウ原子を有する化合物、及び分子内にイオウ原子と塩素原子を有する化合物からなる不純物としてのイオウ化合物の含有量が微量以下の精製脂肪族スルホン酸であることを特徴とするスズ含有メッキ浴を提供する。本発明のメッキ浴によれば、リフロー性、皮膜外観などに優れたスズメッキ皮膜又はスズ合金メッキ皮膜を形成できる。



所内 Hyogo (JP). 吉本 雅一 (YOSHIMOTO, Masakazu) [JP/JP]; 〒6740093 兵庫県明石市二見町南二見 21-8 株式会社大和化成研究所内 Hyogo (JP). 辻 清貴 (TSUJI, Kiyotaka) [JP/JP]; 〒6520806 兵庫県神戸市兵庫区西柳原町 5 番 26 号 石原薬品株式会社内 Hyogo (JP). 内田 衛 (UCHIDA, Ei) [JP/JP]; 〒6520806 兵庫県神戸市兵庫区西柳原町 5 番 26 号 石原薬品株式会社内 Hyogo (JP). 小里 圭二 (ORI, Keiji) [JP/JP]; 〒6520806 兵庫県神戸市兵庫区西柳原町 5 番 26 号 石原薬品株式会社内 Hyogo (JP). 萩川 昌宏 (EIKAWA, Masahiro) [JP/JP]; 〒6520806 兵庫県神戸市兵庫区西柳原町 5 番 26 号 石原薬品株式会社内 Hyogo (JP).

- (74) 代理人: 三枝 英二, 外 (SAEGUSA, Eiji et al.); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町 1-7-1 北浜 TNK ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

明細書

スズ含有メッキ浴

技術分野

本発明は、脂肪族スルホン酸をベース酸とするスズメッキ浴又はスズ合金メッキ浴に関する。

背景技術

メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸などのアルカンスルホン酸；2-ヒドロキシエタンスルホン酸、2-ヒドロキシプロパンスルホン酸などのアルカノールスルホン酸；p-フェノールスルホン酸などの芳香族スルホン酸等の有機スルホン酸をベース酸として含有するスズメッキ浴又はスズ合金メッキ浴は、排水処理が容易であり、スズ塩の溶解性に優れていることから、従来から広く用いられている。

この様な有機スルホン酸、特に、汎用されているアルカンスルホン酸などの脂肪族スルホン酸をベース酸とするスズメッキ浴及びスズ合金メッキ浴では、脂肪族スルホン酸の純度と得られるメッキ皮膜の特性との間に何らかの関連性があり、脂肪族スルホン酸の純度が低く不純物が微量でも含まれると、メッキ皮膜の特性に悪影響を及ぼすのではないかという問題が提起されている。

特開平10-204252号公報は、アルキルメルカプタンを過酸化水素で酸化する製法では、ジスルフィドの様な反応中間体の残存もあり、製品を汚染していることを指摘している(段落5)。そして、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、2-メルカプトエタノールなどのアルキルメルカプタンと過酸化水素とを反応させてアルカンスルホン酸又はアルカノールスルホン酸を製造するに際して、50重量%以上のH₂O₂濃度を有する過酸化水素水溶液を化学量論量を越える使用量で反応槽に仕込み、50℃以下の低温でアルキルメルカプタンを連続供給し、3~20時間程度の熟成期間を経て、常圧下で沸騰蒸留処理を施した後、反応液を陰イオン交換体と接触させる方法により、高純度のアルカンスルホン酸又はアルカノールスルホン酸が高収率、低成本で得られることを開示している(同公報の請求の範囲、段落9~11参照)。この方法は、アルキルメルカプタンと過酸化水素を反応させてアルカンスルホン酸を製造する過程において、過酸化水素を化学量論量を越えて多く

使用し、反応温度を低温とし、熟成期間を設け、更に、常圧下での沸騰蒸留、陰イオン交換体による処理等の複雑な処理の組み合わせによって、高純度のアルカンスルホン酸を製造する方法である。この文献は、得られた高純度のアルカンスルホン酸は、(メタ)アクリル酸とのエステル化により反応性乳化剤として使用できることを示している。更に、アルカンスルホン酸の単独重合体又はアルカンスルホン酸とビニルモノマーとの共重合体は、凝集剤、分散剤、増粘剤などの各種用途に利用でき、更に、スズメッキ浴、ハンダメッキ浴等の添加剤としても利用できることを開示している(同公報の段落2参照)

また、特開2001-64249号公報は、従来のアルカンスルホン酸の製法として、チオール(アルキルメルカプタン)の酸化、ハロゲン化アルキルスルホニルの加水分解、ジメチルジスルフィドの酸化などの方法を挙げ(段落3参照)、これらの従来製法で得られたアルカンスルホン酸の水溶液を塩基性アニオン交換樹脂に接触させて、主にアルカンスルホン酸中の硫酸の含有率を低減する精製方法を開示している。そして、アルカンスルホン酸、特にメタンスルホン酸は、導電金属のメッキに有用であるが、不純物として含まれる硫酸が導電金属のメッキに際して有害であることを指摘した上で、塩基性アニオン交換樹脂との接触により、アルカンスルホン酸中の硫酸の含有率を大幅に低減することができるとしている(段落2~5参照)。

発明の開示

本発明は、上記した従来技術の現状に鑑みてなされたものであり、その主な目的20は、脂肪族スルホン酸をベース酸とするスズメッキ浴又はスズ合金メッキ浴において、脂肪族スルホン酸の純度と得られるメッキ皮膜の特性との関連性について更に検討を加え、優れた特性を有するメッキ皮膜を形成できるスズメッキ浴又はスズ合金メッキ浴を提供することである。

本発明者は、上記した目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、アルカンスルホン酸等の脂肪族スルホン酸中には製造方法に由来して各種のイオウ化合物が不純物として含まれるが、これらのイオウ化合物の中では、 α -クロロジメチルスルホン、ジメチルジスルフィドなどの特定の成分のみがメッキ特性に悪影響を及ぼし、この特定成分以外のイオウ化合物、例えば、ジメチルスルホンなどはメッキ特性に影響を及ぼさない存在であることを見出した。そして、減圧濃縮などの特定の精製分離方式を市販のアルカンスルホン酸に施すと、メッキ特性に悪影響を及ぼす特定のイオ

ウ化合物を有効に排除でき、得られた精製アルカンスルホン酸を添加剤としてではなく、スズメッキ浴又はスズ合金メッキ浴のベース酸に用いると、メッキ皮膜のリフロー性、皮膜外観等を大きく改善できることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

5 即ち、本発明は、下記のスズ含有メッキ浴を提供するものである。

1.

(a) 可溶性第一スズ塩、又は

銅塩、ビスマス塩、銀塩、インジウム塩、亜鉛塩、ニッケル塩、コバルト塩及びアンチモン塩からなる群から選ばれた少なくとも一種の可溶性塩と可溶性第一スズ塩との混合物、

並びに

(b) アルカンスルホン酸及びアルカノールスルホン酸からなる群から選ばれた少なくとも一種の脂肪族スルホン酸

を含有するスズ含有メッキ浴において、

15 該脂肪族スルホン酸が、分子内に酸化数+IV以下のイオウ原子を有する化合物、及び分子内にイオウ原子と塩素原子を有する化合物からなるイオウ化合物の含有量が微量以下の精製脂肪族スルホン酸であることを特徴とするスズ含有メッキ浴。

2. 分子内に酸化数+IV以下のイオウ原子を有する化合物が、ジメチルジスルフィドであり、該化合物のメッキ浴中の含有量が200 ppm未満である上記項1に記載のスズ含有メッキ浴。

3. 分子内に酸化数+IV以下のイオウ原子を有する化合物が、メタンチオスルホン酸S-メチルであり、該化合物のメッキ浴中の含有量が4 ppm未満である上記項1に記載のスズ含有メッキ浴。

25 4. 分子内にイオウ原子と塩素原子を有する化合物が、 α -クロロジメチルスルホンであり、該化合物のメッキ浴中の含有量が4 ppm未満である上記項1に記載のスズ含有メッキ浴。

5. 分子内にイオウ原子と塩素原子を有する化合物が、 α -メチルスルホニル- α , α -ジクロロジメチルスルホンであり、該化合物のメッキ浴中の含有量が4 ppm未満である上記項1に記載のスズ含有メッキ浴。

6. 分子内に酸化数+IV以下のイオウ原子を有する化合物が、ジメチルジスルフィド及びメタンチオスルホン酸S-メチルであり、分子内にイオウ原子と塩素原子を有する化合物が、 α -クロロジメチルスルホン及び α -メチルスルホニル- α , α -ジクロロジメチルスルホンであって、
- 5 7. ジメチルジスルフィド、メタンチオスルホン酸S-メチル、 α -クロロジメチルスルホン及び α -メチルスルホニル- α , α -ジクロロジメチルスルホンからなる群から選ばれたイオウ化合物の2種以上がメッキ浴中に存在し、
該イオウ化合物のメッキ浴中の合計含有量が2 ppm未満である上記項1に記載のスズ含有メッキ浴。
- 10 7. 精製脂肪族スルホン酸が、アルキルメルカプタン若しくはジアルキルジスルフィドを湿式酸化して得られた脂肪族スルホン酸、又はハロゲン化アルキルスルホニルを加水分解して得られた脂肪族スルホン酸を精製したものである上記項1に記載のスズ含有メッキ浴。
8. 精製脂肪族スルホン酸が、脂肪族スルホン酸に加温下で減圧濃縮処理を施したものである上記項1に記載のスズ含有メッキ浴。
- 15 9. 精製脂肪族スルホン酸が、脂肪族スルホン酸を吸着剤に接触させて固相抽出処理を施したものである上記項1に記載のスズ含有メッキ浴。
10. 精製脂肪族スルホン酸が、同一の吸着剤又は異なる種類の吸着剤を用いて、
2回以上の固相抽出処理を施したものである上記項9に記載のスズ含有メッキ浴。
- 20 11. 精製脂肪族スルホン酸が、脂肪族スルホン酸に、減圧濃縮処理と固相抽出処理とを組み合わせて施したものである上記項1に記載のスズ含有メッキ浴。
12. アルカンスルホン酸がメタンスルホン酸である上記項1に記載のスズ含有メッキ浴。
13. 上記項1に記載のメッキ浴を用いてパンプを形成することを特徴とするパン
25 形成方法。

本発明のスズ含有メッキ浴は、メッキ金属成分として、可溶性第一スズ塩を単独で含有するか、或いは、銅塩、ビスマス塩、銀塩、インジウム塩、亜鉛塩、ニッケル塩、コバルト塩及びアンチモン塩からなる群から選ばれた少なくとも一種の可溶性塩と可溶性第一スズ塩とを含有し、ベース酸として、アルカンスルホン酸及びア

ルカノールスルホン酸からなる群から選ばれた少なくとも一種の脂肪族スルホン酸を含有するものである。

ベース酸として用いる脂肪族スルホン酸の内で、アルカンスルホン酸としては、化学式： $C_nH_{2n+1}SO_3H$ （例えば、 $n = 1 \sim 11$ ）で示されるものが使用できる。

- 5 この様なアルカンスルホン酸の具体例としては、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、1—プロパンスルホン酸、2—プロパンスルホン酸、1—ブタンスルホン酸、2—ブタンスルホン酸、ペンタンスルホン酸などが挙げられる。

また、アルカノールスルホン酸としては、

化学式： $C_mH_{2m+1}-CH(OH)-C_pH_{2p}-SO_3H$ （例えば、 $m = 0 \sim 6, p = 1$

- 10 ～5）で示されるものが使用できる。この様なアルカノールスルホン酸の具体例としては、2—ヒドロキシエタン—1—スルホン酸（イセチオン酸）、2—ヒドロキシプロパン—1—スルホン酸（2—プロパノールスルホン酸）、2—ヒドロキシブタ—1—スルホン酸、2—ヒドロキシペンタン—1—スルホン酸、1—ヒドロキシプロパン—2—スルホン酸、3—ヒドロキシプロパン—1—スルホン酸、4—ヒ
15 ドロキシブタ—1—スルホン酸、2—ヒドロキシヘキサン—1—スルホン酸などが挙げられる。アルカノールスルホン酸の代表例は、2—ヒドロキシエタン—1—スルホン酸である。

上記したアルカンスルホン酸及びアルカノールスルホン酸は、一種単独又は二種以上混合して用いることができる。これらの内で、アルカンスルホン酸が好ましく、特にメタンスルホン酸が好ましい。

ベース酸として用いる脂肪族カルボン酸、特にアルカンスルホン酸の従来の製法としては、アルキルメルカプタンを湿式酸化する方法（例えば、塩素及び水、又は過酸化水素により酸化する方法）が知られているが、この方法では、中間段階でジメチルジスルフィドが生成する可能性がある。前記した特開平10—204252号

- 25 公報でも、ジスルフィドの様な反応中間体の残存を指摘している（同文献5の段落5 参照）。また、ジアルキルジスルフィドを湿式酸化する方法では、未反応のジアルキルジスルフィドが生成物中に残留する可能性があり、例えば、ジメチルジスルフィドを湿式酸化すると、生成物のメタンスルホン酸中に未反応のジメチルジスルフィドが微量残存する可能性がある。さらに、ハロゲン化アルキルスルホニルを加水分
30 解する方法でも、目的とする脂肪族スルホン酸以外に、各種のハロゲン原子を有す

るイオウ化合物が不純物として微量混入する可能性がある。この点についてはアルキルメルカプタンを塩素と水で湿式酸化する方式でも同様の可能性がある。

この様に、脂肪族スルホン酸には、その製造方法に応じて各種のイオウ化合物が不純物として含まれる可能性がある。

5 本発明者は、精製分離前の脂肪族スルホン酸に含まれる不純物をジクロロメタンで抽出し、得られた不純物の混合体を液体クロマトグラフィーにかけ、各単離物を各種分析機器により同定した。次いで、これらの各単離物を新たに分離精製した脂肪族スルホン酸に微量含有させて、これらの単離物を不純物として含む脂肪族スルホン酸をベース酸とするスズメッキ浴又はスズ合金メッキ浴を作製し、得られたメ
10 ッキ皮膜の特性を調べた。その結果、不純物として含まれるイオウ化合物の中には、
メッキ特性に悪影響を及ぼす成分と、悪影響を及ぼさない成分があるという注目すべき結論を見出した。そして、メッキ特性に対する影響が異なる2群の成分を特定したところ、悪影響を及ぼす成分には共通の特徴があることを突き止めた。即ち、
不純物として含まれるイオウ化合物の内で、特に、(A) 分子内に酸化数+IV以下の
15 イオウ原子を有する化合物、及び(B) 分子内にイオウ原子と塩素原子を有する化合物が、スズメッキ浴及びスズ合金メッキ浴から得られるメッキ皮膜の特性に悪影響を及ぼすことが明らかとなった。

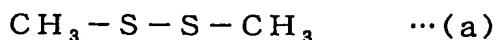
従って、本発明では、(A) 分子内に酸化数+IV以下のイオウ原子を有する化合物、及び(B) 分子内にイオウ原子と塩素原子を有する化合物の含有量が、ゼロ又
20 は微量となるように精製した脂肪族スルホン酸をベース酸として用いることが必要である。この場合、精製脂肪族スルホン酸に含まれる上記化合物(A)と化合物(B)
の合計量は、メッキ浴中に添加した場合のメッキ浴中の濃度として200 ppm未満となる量であることが好ましい。

この様な特定の不純物の含有量が極めて少ない精製脂肪族スルホン酸を用いることにより、得られるスズメッキ皮膜又はスズ合金メッキ皮膜の特性、特に、リフロ
25 一性、皮膜外観が非常に良好となる。

上記した(A) 分子内に酸化数+IV以下のイオウ原子を有する化合物としては、
具体的には、イオウ原子の酸化数が最も大きい状態ではない化合物、即ち、イオン
30 原子が完全なオクテット構造になっていない化合物を意味する。この様なイオン化
合物の具体例としては、下記の構造式(a)で表される化合物(1)、及び構造式(b)で

表される化合物(2)を挙げることができる。

(1)ジメチルジスルフィド



(2)メタンチオスルホン酸 S-メチル



5

また、(B)分子内にイオウ原子と塩素原子を有する化合物の具体例としては、下記構造式(c)で表される化合物(3)、及び構造式(d)で表される化合物(4)を挙げることができる。

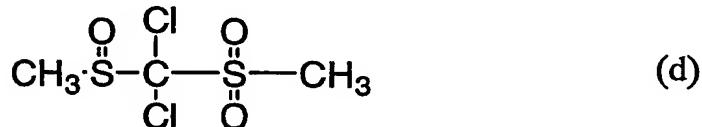
(3) α -クロロジメチルスルホン

10



(4) α -メチルスルホニル- α , α -ジクロロジメチルスルホン

15



尚、脂肪族スルホン酸には、上記した不純物の他に、例えば、ジメチルスルホン等のイオウ原子の酸化数が最も高い状態の化合物が含まれる可能性もあるが、この化合物はメッキ特性に悪影響を及ぼさない。更に、脂肪族スルホン酸には、製造方法に応じて、その他の各種の不純物が含まれる可能性がある。従って、存在する可能性のある各種の不純物の中で、特に、(A)分子内に酸化数+IV以下のイオウ原子を有する化合物と(B)分子内にイオウ原子と塩素原子を有する化合物にのみ着目し、これらの含有量を低減させることによって、メッキ皮膜の特性を大きく改善できることは、容易には予測できることといえる。

25 脂肪族スルホン酸中に含まれる(A)分子内に酸化数+IV以下のイオウ原子を有する化合物、及び(B)分子内にイオウ原子と塩素原子を有する化合物、からなる不純物の含有量は、各種の分析機器によっても測定不能な濃度ゼロであることが最

も好ましいが、スズ又はスズ合金のメッキ特性、特に、メッキ皮膜のリフロー性及び皮膜外観に悪影響を及ぼさない範囲であれば、微量含まれても良い。この様な許容量は、不純物の種類によって異なる。上記した化合物の内では、メッキ皮膜に対する悪影響は、 α -クロロジメチルスルホンが最も大きく、次いで、 α -メチルスルホニル- α , α -ジクロロジメチルスルホンが大きく、ジメチルジスルフィドとメタンチオスルホン酸S-メチルは、これらの化合物よりも悪影響が小さい傾向がある。

具体的な許容範囲については、メッキ浴中における濃度として、ジメチルジスルフィドは200 ppm未満であることが好ましく、メタンチオスルホン酸S-メチルは4 ppm未満であることが好ましい。また、 α -クロロジメチルスルホンと α -メチルスルホニル- α , α -ジクロロジメチルスルホンについては、夫々4 ppm未満であることが好ましい。

更に、上記イオウ化合物(1)～(4)の内で、複数の成分が共存する場合には、これらの相乗作用でメッキ特性への悪影響が増加すると考えられる。従って、ジメチルジスルフィド、メタンチオスルホン酸S-メチル、 α -クロロジメチルスルホン及び α -メチルスルホニル- α , α -ジクロロジメチルスルホンからなる群から選ばれたイオウ化合物が、メッキ浴中に2種以上含まれる場合には、これらのイオウ化合物の合計濃度は2 ppm未満とすることが好ましい。

(A) 分子内に酸化数+IV以下のイオウ原子を有する化合物と(B) 分子内にイオウ原子と塩素原子を有する化合物を、脂肪族スルホン酸から除去して精製脂肪族スルホン酸を得る方法としては、減圧濃縮処理、固相抽出処理等を採用できる。

これらの方法の内で、減圧濃縮処理は、脂肪族スルホン酸の原液を減圧下で加温して、原液を濃縮する処理である。

好ましい減圧条件は、メタンスルホン酸、2-ヒドロキシエタンスルホン酸などの脂肪族スルホンの種類に応じて異なり、例えば、メタンスルホン酸では、0.13～6.6 kPa程度、好ましくは0.66～3.9 kPa程度の圧力とすればよい。

減圧下の加温条件も脂肪族スルホンの種類に応じて多少異なり、例えば、メタンスルホン酸では、50～100℃程度とすればよく、徐々に温度を上昇させながら精製しても良いし、適正な温度を保持して加温しても良い。

減圧濃縮時間は1～10時間程度が一般的であり、3～8時間程度が好ましいが、脂肪族スルホン酸の種類に応じて適正に濃縮時間を短縮或は延長できる。

尚、脂肪族スルホン酸の原液とは、市販の脂肪族スルホン酸、これを予備的に常圧下で適宜加温濃縮したもの等を用いることができる。

- 5 脂肪族スルホン酸の原液を減圧加温下で処理すると、原液中の不純物又は低沸点成分が効率良く蒸発して原液から除去され、蒸発せずに残った残留液中では脂肪族スルホン酸が濃縮され、脂肪族スルホン酸の純度が上昇する。

固相抽出処理は、脂肪族スルホン酸を吸着剤に接触させて、脂肪族スルホン酸から不純物を除去する処理である。

- 10 吸着剤としては、活性炭、シリカゲル、活性アルミナ、活性白土、ゼオライト、多孔性ポリマーなどの公知の吸着剤を用いることができる。例えば、活性炭としては、炭化と賦活工程を経たものであれば任意のものを使用できる。多孔性ポリマーについては、ステレンとジビニルベンゼンの共重合体を母体とする多孔質のポリマーが代表例であり、市販品としては、アンバーライト（スペルコ社製）などが挙げ
15 られる。

これらの吸着剤は、大きな表面積を持ち、内部にナノメートルオーダーの細孔を多く持った多孔質構造の固体である。

- 20 固相抽出処理では、予め吸着剤をメタノール、イオン交換水等で洗浄した後、立設したカラムに該吸着剤を充填し、適度な流速で脂肪族スルホン酸をカラムに滴下させて、脂肪族スルホン酸の原液中に含まれる不純物などを吸着剤に吸着させればよい。これにより、脂肪族スルホン酸に含まれる不純物が除去されて、高純度の精製脂肪族スルホン酸が得られる。カラム中における脂肪族スルホン酸の流速は、脂肪族スルホン酸の種類、固定相である吸着剤の種類、その使用量などに応じて適宜調整すればよい。

- 25 固相抽出処理は、複数回繰り返しても良い。この場合、吸着剤としては、同一の吸着剤を用いてもよく、或いは、種類を変えた吸着剤を用いても良い。例えば、第一工程として、有機系吸着剤である多孔性ポリマーを充填したカラムに脂肪族スルホン酸を滴下させた後、第二工程として、第一工程で得られた脂肪族スルホン酸を同種の多孔性ポリマーを充填したカラムに滴下して、2段階抽出を行うことができる。さらに、必要に応じて、多段階の抽出を行ってもよい。また、第一工程として、

活性炭、シリカゲルなどの無機系吸着剤を充填したカラムに脂肪族スルホン酸を滴下させた後、第二工程として、第一工程で得られた脂肪族スルホン酸をさらに多孔性ポリマーを充填したカラムに滴下して2段階の抽出を行い、更に、必要に応じて多段階の抽出を行ってもよい。

- 5 また、脂肪族スルホン酸に対して、減圧濃縮処理と固相抽出処理を組み合わせて適用することもできる。

例えば、脂肪族スルホン酸の原液を減圧加温下で濃縮処理した後、得られた脂肪族スルホン酸を吸着剤を充填したカラムに滴下して抽出処理を行うことができる。また、その逆に、固相抽出処理で得られた脂肪族スルホン酸に減圧濃縮処理を施す

10 こともできる。

更に、減圧濃縮処理と、複数工程の固相抽出処理とを組み合わせることも可能である。この場合、固相抽出処理は減圧濃縮処理の前後にまとめて行っても良いし、減圧濃縮処理を挟んだ分離した状態(即ち、固相抽出→減圧濃縮→固相抽出の順番)で行っても良い。

- 15 尚、前述した特開2001-64249号公報は、ポリマーからなる母体に第4級アンモニウム塩基などの官能基を導入したアニオン交換樹脂を用いて、アルカンスルホン酸中の硫酸の含有率を低減する方法を開示している。この方法は、上記した吸着剤を用いる方法とは、除去対象物が明らかに異なる方法である。

本発明のスズ含有メッキ浴は、メッキ金属成分として、第一スズ塩を単独で含有するスズメッキ浴、又は、メッキ金属成分として、銅塩、ビスマス塩、銀塩、インジウム塩、亜鉛塩、ニッケル塩、コバルト塩及びアンチモン塩からなる群から選ばれた少なくとも一種の可溶性塩と可溶性第一スズ塩との混合物を含有する鉛フリーのスズ合金メッキ浴である。

これらの内で、電気スズメッキ浴は、可溶性第一スズ塩と、液ベースとしての脂肪族スルホン酸とを必須成分として含有し、更に、必要に応じて、酸化防止剤、安定剤、界面活性剤、光沢剤、半光沢剤、pH調整剤などの各種添加剤を含有するものである。

電気スズ合金メッキ浴は、銅塩、ビスマス塩、銀塩、インジウム塩、亜鉛塩、ニッケル塩、コバルト塩及びアンチモン塩からなる群から選ばれた少なくとも一種の可溶性塩並びに可溶性第一スズ塩からなる金属成分と、液ベースとしての脂肪族ス

ルホン酸とを必須成分として含有するする鉛フリーのメッキ浴であり、更に、必要に応じて、浴の分解防止、スズと他の金属との共析促進等を目的とする安定剤等の他、スズメッキ浴中の添加剤に類似した各種の添加剤を含有するものである。

上記した電気スズメッキ浴及び電気スズ合金メッキ浴に添加する成分の内で、可溶性第一スズ塩としては、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、2-プロパノールスルホン酸、スルホコハク酸、p-フェノールスルホン酸などの有機スルホン酸の第一スズ塩；ホウフッ化第一スズ、硫酸第一スズ、酸化第一スズ、塩化第一スズ、スズ酸ナトリウム、スズ酸カリウムなどを例示できる。

スズと合金を形成する鉛以外の特定金属の可溶性塩としては、 Cu^+ 、 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Bi^{3+} 、 In^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 及び Sb^{3+} の各種金属イオンを浴中で生成する無機塩、有機塩等を使用できる。これらの可溶性塩は、一種単独又は二種以上混合して用いることができる。

これらの可溶性塩の内で、可溶性銅塩としては、硫酸銅、塩化銅、酸化銅、炭酸銅、酢酸銅、ピロリン酸銅、シュウ酸銅等を例示できる。可溶性銀塩としては、メタンスルホン酸銀、エタンスルホン酸銀、2-プロパノールスルホン酸銀などの有機スルホン酸銀；シアン化銀、ホウフッ化銀、硫酸銀、亜硫酸銀、炭酸銀、スルホコハク酸銀、硝酸銀、クエン酸銀、酒石酸銀、グルコン酸銀、シュウ酸銀、酸化銀、酢酸銀などを例示できる。可溶性ビスマス塩としては、硫酸ビスマス、酸化ビスマス、塩化ビスマス、臭化ビスマス、硝酸ビスマス、有機スルホン酸のビスマス塩、スルホコハク酸のビスマス塩などを例示できる。可溶性インジウム塩としては、塩化インジウム、酸化インジウム、有機スルホン酸インジウムなどを例示できる。可溶性亜鉛塩としては、塩化亜鉛、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、有機スルホン酸亜鉛、スルホコハク酸亜鉛などを例示できる。可溶性ニッケル塩としては、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、硫酸ニッケルアンモニウム、酸化ニッケル、酢酸ニッケル、有機スルホン酸のニッケル塩などを例示できる。可溶性コバルト塩としては、硫酸コバルト、塩化コバルト、有機スルホン酸のコバルト塩などを例示できる。可溶性アンチモン塩としては、塩化アンチモン、ホウフッ化アンチモン、有機スルホン酸アンチモンなどを例示できる。

電気スズメッキ浴では、可溶性第一スズ塩の含有量は、 Sn^{2+} イオン量として、1～200g／1程度とすることが好ましく、3～100g／1程度とすることが

より好ましい。

また、電気スズ合金メッキ浴では、可溶性第一スズ塩の含有量が Sn^{2+} イオン量として、1～200 g／1程度であって、その他の可溶性金属塩の含有量が金属成分量として、0.1～100 g／1程度であることが好ましく、可溶性第一スズ塩の含有量が Sn^{2+} イオン量として、3～100 g／1程度であって、その他の可溶性金属塩の含有量が金属成分量として0.5～50 g／1程度であることがより好ましい。

スズメッキ浴又はスズ合金メッキ浴におけるアルカンスルホン酸及びアルカノールスルホン酸からなる群から選ばれた少なくとも一種である脂肪族スルホン酸の濃度は、1～500 g／1程度とすることが好ましく、1～200 g／1程度とすることがより好ましい。

本発明のスズ又はスズ合金メッキ浴は、酸性～中性、或はアルカリ性の任意のpH領域で用いることができる。一般的には、メッキ浴中の Sn^{2+} は酸性では安定であるが、中性付近では不安定になり易い。従って、本発明のメッキ浴を中性付近のpH領域で用いる場合には、中性領域において Sn^{2+} を安定化させて、白色沈殿の発生、浴の分解等を防止する目的で、錯化剤を含有させることが有効である。

錯化剤としては、オキシカルボン酸、ポリカルボン酸、モノカルボン酸、これらの塩等を用いることができる。具体例としては、グルコン酸、クエン酸、グルコヘプトン酸、グルコノラクトン、グルコヘプトラクトン、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、アスコルビン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グリコール酸、リンゴ酸、酒石酸、ジグリコール酸、これらの塩などが挙げられる。これらの内で、グルコン酸、クエン酸、グルコヘプトン酸、グルコノラクトン、グルコヘプトラクトン、これらの塩などが好ましい。

また、エチレンジアミン、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)、ニトリロ三酢酸(NTA)、イミノジ酢酸(IDA)、イミノジプロピオン酸(IDP)、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸(HEDTA)、トリエチレンテトラミン六酢酸(TTHA)、エチレンジオキシビス(エチルアミン)-N,N,N',N'ーテトラ酢酸、グリシン類、ニトリロトリメチルホスホン酸、1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸、これらの塩なども錯化剤として有効である。

錯化剤は、一種単独又は二種以上混合して用いることができる。

スズメッキ浴又はスズ合金メッキ浴中の錯化剤の濃度については、特に限定的ではないが、通常、1～20mol/l程度とすることが好ましい。

酸化防止剤は、メッキ浴中のSn²⁺の酸化防止を目的とするものであり、次亜リ
5 ン酸又はその塩、アスコルビン酸又はその塩、ハイドロキノン、カテコール、レゾ
ルシン、フロログルシン、クレゾールスルホン酸又はその塩、フェノールスルホン
酸又はその塩、カテコールスルホン酸又はその塩、ハイドロキノンスルホン酸又は
その塩、ヒドラジンなどを用いることができる。酸化防止剤は、一種単独又は二種
以上混合して用いることができる。

10 スズメッキ浴又はスズ合金メッキ浴中の酸化防止剤の濃度については、特に限定的
的ではないが、通常、0.01～20g/l程度とすることが好ましい。

安定剤は、特に、スズ合金メッキ浴の安定化又は分解防止、スズと合金を形成す
る金属との共析化等を目的とするものであり、チオ尿素類、チオ硫酸塩、亜硫酸塩、
チオグリコール、チオグリコール酸、チオグリコールポリエトキシレート、アセチ
15 ルシステインなどの含イオウ化合物、シアン化合物、クエン酸等のオキシカルボン
酸類などの公知の安定剤を用いることができる。安定剤は、一種単独又は二種以上
混合して用いることができる。

スズ合金メッキ浴中の安定剤の濃度については、特に限定的ではないが、通常、
0.01～100g/l程度とすることが好ましい。

20 界面活性剤は、メッキ皮膜の外観、緻密性、平滑性、密着性などの改善に寄与す
るものであり、通常のノニオン系、アニオン系、両性、カチオン系などの各種界面
活性剤を用いることができる。

25 アニオン系界面活性剤としては、アルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキル
エーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、アルキル
ベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩などが挙げられる。カチ
オン系界面活性剤としては、モノ～トリアルキルアミン塩、ジメチルジアルキルア
ンモニウム塩、トリメチルアルキルアンモニウム塩などが挙げられる。

30 ノニオン系界面活性剤としては、C₁～C₂₀アルカノール、フェノール、ナフト
ール、ビスフェノール類、C₁～C₂₅アルキルフェノール、アリールアルキルフェ
ノール、C₁～C₂₅アルキルナフトール、C₁～C₂₅アルコキシリリン酸（塩）、ソ

ルビタンエステル、ポリアルキレングリコール、C₁～C₂₂脂肪族アミドなどにエチレンオキシド(EO)及び／又はプロピレンオキシド(PO)を2～300モル程度付加縮合させたものなどが挙げられる。

両性界面活性剤としては、カルボキシペタイン、スルホベタイン、イミダゾリン
5 ベタイン、アミノカルボン酸などが挙げられる。

界面活性剤は、一種単独又は二種以上混合して用いることができる。スズメッキ浴又はスズ合金メッキ浴中の界面活性剤の濃度については、特に限定的ではないが、通常、0.01～50g／l程度とすることが好ましい。

光沢剤及び半光沢剤としては、ベンズアルデヒド、o-クロロベンズアルデヒド、
10 2,4,6-トリクロロベンズアルデヒド、m-クロロベンズアルデヒド、p-ニトロベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、フルフラール、1-ナフトアルデヒド、2-ナフトアルデヒド、2-ヒドロキシ-1-ナフトアルデヒド、
15 3-アセナフトアルデヒド、ベンジリデンアセトン、ピリジデンアセトン、フルフリルデンアセトン、シンナムアルデヒド、アニスアルデヒド、サリチルアルデヒド、
クロトンアルデヒド、アクロレイン、グルタルアルデヒド、パラアルデヒド、バニ
リンなどの各種アルデヒド；ベンゾチアゾール、2-メチルベンゾチアゾール、2
-アミノベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール等のベンゾチアゾ
ール類；トリアジン、イミダゾール、インドール、キノリン、2-ビニルピリジン、
アニリン、フェナントロリン、ネオクプロイン、ピコリン酸、チオ尿素類、N-(3
20 1-ヒドロキシブチリデン)-p-スルファニル酸、N-ブチリデンスルファニル酸、
N-シンナモイリデンスルファニル酸、2,4-ジアミノ-6-(2'-メチルイミダゾリル(1'))エチル-1,3,5-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-(2'-エチル-4-メチルイミダゾリル(1'))エチル-1,3,5-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-(2'-ウンデシルイミダゾリル(1'))エチル-1,3,5-トリアジン、サリチル酸フェニルなどを用いることができる。

光沢剤及び半光沢剤は、要求されるメッキ皮膜の状態に応じて、一種単独又は二種以上混合して用いることができる。スズメッキ浴又はスズ合金メッキ浴中の光沢剤及び半光沢剤の濃度については、特に限定的ではないが、通常、0.01～100g／l程度とすることが好ましい。

30 pH調整剤としては、塩酸、硫酸等の各種の酸；アンモニア水、水酸化カリウム、

水酸化ナトリウム等の各種の塩基などを用いることができる。更に、ギ酸、酢酸、プロピオン酸などのモノカルボン酸類；ホウ酸類、リン酸類、シュウ酸、コハク酸などのジカルボン酸類；乳酸、酒石酸などのオキシカルボン酸類なども有効である。

導電性塩としては、硫酸、塩酸、リン酸、スルファミン酸、スルホン酸などのナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、アンモニウム塩、アミン塩などを用いることができ、上記 pH調整剤で共用できる場合もある。導電性塩の含有量は、通常、0～100 g／l程度とすればよい。

本発明のスズメッキ浴とスズ合金メッキ浴は、いずれも、パレルメッキ、ラックメッキ、高速連続メッキ、ラックレスメッキなどの任意のメッキ方法に適用できる。

本発明のスズメッキ浴又はスズ合金浴を用いた電気メッキの条件も任意であり、例えば、浴温は、0℃程度以上、好ましくは10～50℃程度であり、陰極電流密度は、0.001～100 A/dm²程度、好ましくは0.01～30 A/dm²程度とすればよい。

さらに、本発明のスズメッキ浴又はスズ合金浴は、無電解メッキに適用することもできる。この場合にも、電気メッキ浴と同様に、従来の脂肪族スルホン酸を用いたメッキ浴と比較して、スズメッキ皮膜又はスズ合金メッキ皮膜に、優れたリフロー性、皮膜外観などを付与できる。無電解メッキ浴では、銅、銅合金などの素地金属との置換反応を促進するため、チオ尿素類などの錯化剤の含有が有用である。

以上の通り、本発明のスズメッキ浴及びスズ合金メッキ浴は、特定の不純物の含有量が極めて少ない精製脂肪族スルホン酸をベース酸として含むものであり、これらのメッキ浴から形成されるメッキ皮膜は、リフロー性、皮膜外観などが非常に良好となる。

本発明のメッキ浴において用いる特定の不純分の含有量の極めて少ない精製脂肪族スルホン酸は、特開平10-204252号公報に記載されている様な煩雑な精製工程を要することなく、減圧濃縮処理、固相抽出処理等の比較的簡単な精製方法によって得ることが可能であり、工業的に非常に有利な方法で入手し得るものである。

また、本発明のスズメッキ浴又はスズ合金メッキ浴を用いてプリント基板、TAB (Tape Automated Bonding Carrier) などにバンプを形成する場合には、従来のメッキ浴を用いる場合と比べて、基板の高密度化を阻害するような裾の長い山

形状などではなく、適正なマッシュルーム形状のパンプを円滑に形成できる。

本発明のスズメッキ浴及びスズ合金メッキ浴は、例えば、半導体デバイス、プリント基板、フレキシブルプリント基板、フィルムキャリヤー、コネクタ、スイッチ、抵抗、可変抵抗、コンデンサ、フィルタ、インダクタ、サーミスター、水晶振動子、
5 リード線などの電子部品にスズメッキ皮膜又はスズ合金メッキ皮膜を形成する際に良好に適用できる。

図面の簡単な説明

図1は、後述する精製例2において分離精製処理を施す前後のメタンスルホン酸についての液体クロマトグラムであり、図1Aは精製前の液体クロマトグラム、図
10 1Bは精製後の液体クロマトグラムである。

発明を実施するための最良の形態

以下、アルカンスルホン酸の減圧濃縮処理及び固相抽出処理による精製例、これらの精製処理を経たアルカンスルホン酸を含有するスズメッキ浴及びスズ合金メッキ浴の実施例、並びにこれらのメッキ浴から得られたスズ皮膜及びスズ合金皮膜の
15 リフロー性評価試験例及び外観評価試験例を順次説明する。

また、精製前のアルカンスルホン酸には、各種イオウ化合物が不純物として微量含まれるが、これらのイオウ化合物の単離・同定試験例を述べるとともに、単離されたイオウ化合物を、減圧濃縮処理で得られた精製アルカンスルホン酸をベース酸とするスズメッキ浴及びスズ合金メッキ浴に微量含有させて、これらのイオウ化合物のメッキ皮膜外観への影響を調べた結果を併せて説明する。
20

《アルカンスルホン酸の精製例》

下記の精製例1～8の内で、精製例1は減圧濃縮処理による例、精製例2～3是有機系ポリマーを吸着剤として用いた固相抽出処理による例、精製例4は活性炭を吸着剤として用いた固相抽出処理による例、精製例5は有機系ポリマーを吸着剤として用いた2段固相抽出処理の例、精製例6は有機系ポリマーと活性炭を吸着剤として用いた2段固相抽出処理の例、精製例7～8は減圧濃縮処理と固相抽出処理を組み合わせた2段精製例である。
25

(1) 減圧濃縮処理による精製例1

4ツロフラスコに濃度60%の市販のメタンスルホン酸水溶液を原液として加え、
30 リーピッヒ管と分留用曲管、ナス形フラスコで蒸留装置を組み立てた。

次いで、真空ポンプで 5 mmHg まで減圧しながら、室温で濃縮を開始し、液温が 100 °C になるまで徐々に温度を上昇させ、約 5 時間減圧濃縮を行って、濃度 96 % のメタンスルホン酸を得た。

(2) 固相抽出処理による精製例 2

5 スチレン-ジビニルベンゼン共重合体(アンバーライト XAD2; スペルコ社製) 100.0 g を 500 ml ピーカーに入れ、メタノール(特級) 500 ml を添加し、室温下で約 1 時間攪拌した後、上澄み液を廃棄し、同様の操作をメタノールにて 3 度繰り返した。次いで、蒸留水 500 ml を入れ、室温下で 10 分攪拌した後、上澄み液を廃棄し、同様の操作を蒸留水にて 5 度繰り返した。次いで、減圧ろ過により水分を抜き取り、吸着剤のコンディショニング工程を終えた。

直径 5 cm × 長さ 40 cm のオープンカラムにグラスワール 10 g を詰め、上記コンディショニング工程を終えたスチレン-ジビニルベンゼン共重合体 100 g を充填し、その上からグラスワール 10 g を詰めた。

このカラムに対して、市販のメタンスルホン酸(濃度 70 %) 300 g を 5 ml / 分の流速で滴下し、濃度 70.0 % のメタンスルホン酸を得た。

尚、前述したように、アンバーライト XAD2 は吸着剤であり、特開 2001-64249 号で用いる塩基性アニオン交換樹脂とは異なるものである。

(3) 固相抽出処理による精製例 3

吸着剤として臭素化スチレン-ジビニルベンゼン共重合体(セバビーズ SP207; 三菱化学社製)を用い、その他は、精製例 2 と同様の条件でコンディショニング工程と抽出工程を行い、市販のメタンスルホン酸(濃度 70 %) 300 g を 5 ml / 分の流速でカラムに滴下して、濃度 70.0 % のメタンスルホン酸を得た。

(4) 固相抽出処理による精製例 4

500 ml ピーカーに市販のメタンスルホン酸(濃度 70.0 %) 500 g と活性炭(関東化学社製) 50 g を入れ、5 時間攪拌し、グラスファイバーのフィルターで減圧ろ過し、濾液を回収して、濃度 70.0 % のメタンスルホン酸を得た。

(5) 2 段の固相抽出処理による精製例 5

精製例 2 と同様の操作により、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体(アンバーライト XAD2)を吸着剤として、コンディショニング工程と抽出工程を行い、市販のメタンスルホン酸(濃度 70 %) 300 g を 5 ml / 分の流速でカラムに滴下して、濃度

70.0%のメタンスルホン酸を得た。

さらに、コンディショニングを施したアンバーライトXAD2を充填した同様のカラムを用いて、もう一度固相抽出を行い、濃度70.0%のメタンスルホン酸を得た。

(6) 2段の固相抽出処理による精製例6

5 精製例3と同様の操作により、臭素化スチレンジビニルベンゼン共重合体(セバピーズSP207)を吸着剤として、コンディショニング工程と抽出工程を行い、市販のメタンスルホン酸(濃度70%)300gを5ml/分の流速でカラムに滴下して、濃度70.0%のメタンスルホン酸を得た。

さらに、活性炭を充填した同様のカラムを用いて、もう一度固相抽出を行い、濃度70.0%のメタンスルホン酸を得た。

(7) 減圧濃縮処理と固相抽出処理を組み合わせた精製例7

4ツロフラスコに濃度60%のメタンスルホン酸水溶液を加え、リーピッヒ管と分留用曲管、ナス形フラスコで蒸留装置を組み立て、真空ポンプで5mmHgまで減圧しながら、室温で濃縮を開始し、液温が100℃になるまで徐々に温度を上げ、約5時間減圧濃縮を行って、濃度96%のメタンスルホン酸を得た。

一方、直径5cm×長さ40cmのオープンカラムにグラスウール10gを詰め、コンディショニングを施したスチレンジビニルベンゼン共重合体(アンバーライトXAD2)100gを充填し、その上からグラスウール10gを詰めた。

減圧濃縮した上記メタンスルホン酸(濃度96.0%)300gをカラムに入れ、5ml/分の流速で滴下して、濃度96.0%のメタンスルホン酸を得た。

(8) 減圧濃縮処理と固相抽出処理を組み合わせた精製例8

4ツロフラスコに濃度60%のメタンスルホン酸水溶液を加え、リーピッヒ管と分留用曲管、ナス形フラスコで蒸留装置を組み立て、真空ポンプで5mmHgまで減圧しながら、室温で濃縮を開始し、液温が100℃になるまで徐々に温度を上げ、約5時間減圧濃縮を行って、濃度96%のメタンスルホン酸を得た。

一方、直径5cm×長さ40cmのオープンカラムにグラスウール10gを詰め、コンディショニングを施した臭素化スチレンジビニルベンゼン共重合体(セバピーズSP207)100gを充填し、その上からグラスウール10gを詰めた。

減圧濃縮した上記メタンスルホン酸(濃度96.0%)300gをカラムに入れ、5ml/分の流速で滴下して、濃度96.0%のメタンスルホン酸を得た。

《液体クロマトグラフィーによるメタンスルホン酸の精製評価例》

固相抽出処理による精製例 2 を代表例として、メタンスルホン酸を精製の前と後の段階で高速液体クロマトグラフィーにより分析し、得られた液体クロマトグラム
5 に基づいてメタンスルホン酸の精製評価を行った。

島津製作所製のクロマトグラフ LC-10AS を用いた上記高速液体クロマトグラフィーの分析条件は下記の通りである。

カラム : ODS-UG-3

移動相 : メタノール : 水 = 1 : 5, リン酸 2 mM / 1

10 UV検出器 : 230nm

カラム温度 : 40°C

流速 : 1mL/分

図 1 A は精製前のメタンスルホン酸のクロマトグラム、図 1 B は精製後のメタンスルホン酸のクロマトグラムである。

15 分析結果は、次の通りである。

* 精製前

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC
1	0.957	120935	11207			92.5134
2	1.948	465	40			0.3557
20	4	3.029	5829	553	V	4.4587
	8	5.816	3493	207		2.6722
		TOTAL	130722	12008		100

* 精製後

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC
25	2	0.954	16818	3194	V	45.5893
	3	1.068	20073	4880	SV	54.4107
		TOTAL	36891	8073		100

これらの液体クロマトグラムから判断すると、メタンスルホン酸の精製前の原液
30 では、図 1 A に示すように、保持時間 = 3.029 と 5.816 に吸収ピークが見られたが、

精製例 2 で得られた精製後のメタンスルホン酸では、図 1 B に示すようにこれら 2 つの吸収ピークがほぼ消失しており、固相抽出処理を施すことによって原液中の不純物が有効に除去され、メタンスルホン酸が高純度化されていることが確認できた。この場合、ほぼ消失が見られた吸収ピークの成分は、厳密な特定には至らないまでも、
 5 イオウを含有する化合物に多く見られるピーク位置に類することから、イオウ化合物と推定される。但し、上記消失ピークの位置から判断すると、特開 2001-6
 4249 号においてアルカンスルホン酸からの除去の対象成分に挙げられている硫酸ではなかった。従って、本発明の脂肪族スルホン酸の分離精製と、上記文献のアルカンスルホン酸の精製とでは、除去の対象成分が異なることから、精製メカニズムも異なるものと考えられる。
 10

固相抽出処理に代えて、メタンスルホン酸に精製例 1 の減圧濃縮処理を施した場合についても、精製前と精製後の液体クロマトグラムの対比から同様のピークの消失が確認できた。この結果から、減圧濃縮処理を適用してもメタンスルホン酸は有効に高純度化されることが判明した。

15 また、上記メタンスルホン酸に代えて、市販の 2-ヒドロキシエタン-1-スルホン酸に本発明の分離精製処理を施して、精製前と精製後の液体クロマトグラムを調べたが、吸収ピークの消失による同様の傾向を示した。

次いで、上記精製例 1 ~ 8 で得られた高純度メタンスルホン酸を含有するスズメッキ浴とスズ合金メッキ浴を下記の通り調製した。また、分離精製処理を施さないメタンスルホン酸を用いたプランク例と、加温することなく常温下で減圧濃縮処理を行ったメタンスルホン酸を用いた例を、それぞれ比較例とした。
 20

《スズ系メッキ浴の実施例》

(1) 実施例 1

25 下記の組成でスズメッキ浴を作製した。

[リフロー性評価用のスズメッキ浴]

塩化第一スズ (Sn^{2+} として)	50 g / 1
精製例 1 のメタンスルホン酸	50 g / 1
酸化防止剤	少量
30 ノニオン系界面活性剤	少量

[皮膜外観評価用のスズメッキ浴]

塩化第一スズ($S n^{2+}$ として) 80 g／1

前記精製例1のメタンスルホン酸 150 g／1

酸化防止剤 少量

5 ノニオン系界面活性剤 少量

尚、上記メッキ浴において、酸化防止剤としては、アスコルビン酸、カテコール、ヒドロキノンなどを1～10 g／1程度の割合で含有させることができ、ノニオン系界面活性剤としては、C₁～C₂₀アルカノール、フェノール、ナフトール、C₁～C₂₅アルキルフェノール、C₁～C₂₂脂肪族アミン等のエチレンオキシド付加物を1～10 g／1程度の割合で含有させることができる(以下の実施例及び比較例でも同様である)。

(2) 実施例2

精製例1で得られたメタンスルホン酸に代えて、精製例2で得られたメタンスルホン酸を用い、それ以外の成分及び含有量は実施例1と同様にして、スズメッキ浴を作製した。

(3) 実施例3

精製例1で得られたメタンスルホン酸に代えて、精製例3で得られたメタンスルホン酸を用い、それ以外の成分及び含有量は実施例1と同様にして、スズメッキ浴を作製した。

20 (4) 実施例4

精製例1で得られたメタンスルホン酸に代えて、精製例4で得られたメタンスルホン酸を用い、それ以外の成分及び含有量は実施例1と同様にして、スズメッキ浴を作製した。

(5) 実施例5

精製例1で得られたメタンスルホン酸に代えて、精製例5で得られたメタンスルホン酸を用い、それ以外の成分及び含有量は実施例1と同様にして、スズメッキ浴を作製した。

(6) 実施例6

精製例1で得られたメタンスルホン酸に代えて、精製例6で得られたメタンスルホン酸を用い、それ以外の成分及び含有量は実施例1と同様にして、スズメッキ浴を

作製した。

(7) 実施例 7

精製例 1 で得られたメタンスルホン酸に代えて、精製例 7 で得られたメタンスルホン酸を用い、それ以外の成分及び含有量は実施例 1 と同様にして、スズメッキ浴を作製した。

(8) 実施例 8

精製例 1 で得られたメタンスルホン酸に代えて、精製例 8 で得られたメタンスルホン酸を用い、それ以外の成分及び含有量は実施例 1 と同様にして、スズメッキ浴を作製した。

10 (9) 実施例 9

下記の組成でスズー銅合金メッキ浴を作製した。

[リフロー性評価用のスズー銅合金メッキ浴]

硫酸第一スズ (Sn^{2+} として)	50 g / 1
硫酸銅 (Cu^{2+} として)	5 g / 1
精製例 7 のメタンスルホン酸	50 g / 1
酸化防止剤	少量
ノニオン系界面活性剤	少量
安定剤	少量

[皮膜外観評価用のスズー銅合金メッキ浴]

硫酸第一スズ (Sn^{2+} として)	80 g / 1
硫酸銅 (Cu^{2+} として)	8 g / 1
精製例 7 のメタンスルホン酸	150 g / 1
酸化防止剤	少量
ノニオン系界面活性剤	少量
安定剤	少量

上記メッキ浴において、酸化防止剤及びノニオン系界面活性剤の種類と含有量はスズメッキ浴について記載した通りである。また、安定剤はスズと銅を円滑に共析化するためのものであり、チオ尿素類、ノニオン系界面活性剤(例えば、ラウリルアミンのエチレンオキシド付加物など)等で代替することもできる。

30 (10) 実施例 10

精製例 7 で得られたメタンスルホン酸に代えて、精製例 8 で得られたメタンスルホン酸を用い、それ以外の成分及び含有量は実施例 9 と同様にして、スズ-銅合金メッキ浴を作製した。

(11) 実施例 1 1

5 精製例 7 で得られたメタンスルホン酸に代えて、精製例 1 で得られたメタンスルホン酸を用い、それ以外の成分及び含有量は実施例 9 と同様にして、スズ-銅合金メッキ浴を作製した。

(12) 実施例 1 2

下記の組成でスズ-ビスマス合金メッキ浴を作製した。

10	硫酸第一スズ(Sn^{2+} として)	80 g / 1
	硫酸ビスマス(Bi^{3+} として)	8 g / 1
	精製例 1 のメタンスルホン酸	150 g / 1
	酸化防止剤	少量
	ノニオン系界面活性剤	少量
15	安定剤	少量

上記したメッキ浴において、酸化防止剤及びノニオン系界面活性剤の種類と含有量はスズメッキ浴について記載した通りである。また、安定剤は、スズとビスマスを円滑に共析化するためのものであり、例えば、チオ尿素類などのイオウ系化合物である。

20 (13) 実施例 1 3

下記の組成でスズ-銀合金メッキ浴を作製した。

20	塩化第一スズ(Sn^{2+} として)	80 g / 1
	硝酸銀(Ag^+ (金属銀)として)	8 g / 1
	精製例 1 のメタンスルホン酸	150 g / 1
25	酸化防止剤	少量
	ノニオン系界面活性剤	少量
	安定剤	少量

上記したメッキ浴において、酸化防止剤及びノニオン系界面活性剤の種類と含有量はスズメッキ浴について記載した通りである。また、安定剤は、スズと銀を円滑に共析化するためのものであり、例えば、チオ尿素類、チオグリコール、チオグリ

コール酸、亜硫酸塩、チオ硫酸塩などのイオウ系化合物である。

(14) 実施例 14

精製例 1 で得られたメタンスルホン酸に代えて、精製例 7 で得られたメタンスルホン酸を用い、それ以外の成分及び含有量は実施例 12 と同様にして、スズービスマス合金メッキ浴を作製した。

(15) 実施例 15

精製例 1 で得られたメタンスルホン酸に代えて、精製例 8 で得られたメタンスルホン酸を用い、それ以外の成分及び含有量は実施例 12 と同様にして、スズービスマス合金メッキ浴を作製した。

10 (16) 実施例 16

精製例 1 で得られたメタンスルホン酸に代えて、精製例 7 で得られたメタンスルホン酸を用い、それ以外の成分及び含有量は実施例 13 と同様にして、スズー銀合金メッキ浴を作製した。

(17) 実施例 17

15 精製例 1 で得られたメタンスルホン酸に代えて、精製例 8 で得られたメタンスルホン酸を用い、それ以外の成分及び含有量は実施例 13 と同様にして、スズー銀合金メッキ浴を作製した。

(18) 比較例 1

精製例 1 で得られたメタンスルホン酸に代えて、分離精製をしていない市販のメ
20 タンスルホン酸をそのまま使用し、それ以外の成分及び含有量は実施例 1 と同様にして、スズメッキ浴を作製した。

(19) 比較例 2

精製例 1 で得られたメタンスルホン酸に代えて、加温下ではなく常温下で減圧濃縮処理を施したメタンスルホン酸を使用し、それ以外の成分及び含有量は実施例 1
25 と同様にして、スズメッキ浴を作製した。

(20) 比較例 3

精製例 7 で得られたメタンスルホン酸に代えて、分離精製をしていない市販のメタ
ンスルホン酸をそのまま使用し、それ以外の成分及び含有量は実施例 9 と同様にして、スズー銅合金メッキ浴を作製した。

30 (21) 比較例 4

精製例 1 で得られたメタンスルホン酸に代えて、分離精製をしていない市販のメタンスルホン酸をそのまま使用し、それ以外の成分及び含有量は実施例 1 2 と同様にして、スズーピスマス合金メッキ浴を作製した。

(22) 比較例 5

5 精製例 1 で得られたメタンスルホン酸に代えて、加温下ではなく常温下で減圧濃縮処理を施したメタンスルホン酸を使用し、それ以外の成分及び含有量は実施例 1 2 と同様にして、スズーピスマス合金メッキ浴を作製した。

(23) 比較例 6

10 精製例 1 で得られたメタンスルホン酸に代えて、分離精製をしていない市販のメタンスルホン酸をそのまま使用して、それ以外の成分及び含有量は実施例 1 3 と同様にして、スズー銀合金メッキ浴を作製した。

上記した上記実施例及び比較例の各メッキ浴から得られた電着皮膜について、下記の方法により通常より厳しい条件下でリフロー性を評価した。

15 《スズ含有メッキ皮膜のリフロー性評価試験例》

上記実施例 1 ~ 1 0 及び比較例 1 ~ 3 の各スズメッキ浴及びスズー銅合金メッキ浴を用いて、浴温 3 0 °C、陰極電流密度 2 0 A / dm² の条件で電気メッキを行い、Cu 板上に膜厚 5 μm のスズメッキ皮膜又はスズー銅合金メッキ皮膜を形成した。

この様にしてメッキ皮膜を形成した各試料を 3 0 0 °C に設定したホットプレート上に 6 0 秒放置し、放置後の皮膜外観を目視観察して、下記の基準に従ってメッキ皮膜のリフロー性を評価した。

A : 皮膜は、光沢が良好であり、シワ及び変色は生じていない。

B : 皮膜は、やや曇った光沢であるが、シワは生じていない。

C : 皮膜は、黄色～青色に変色したが、シワは生じていない。

25 D : 皮膜は、黄色～青色に変色し、シワも発生している。

下記表 1 に上記試験結果を示す。

表 1

	実 施 例										比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3
リフロー性	B	B	B	B	B	B	A	A	B	A	C	D	C

以上の結果から明らかなように、リフロー性の評価は、比較例 1 ~ 3 では C ~ D

であったが、実施例1～10ではA～Bの優れた結果であった

リフロー性試験では、260℃又はこれを若干上回る温度で10秒程度加熱するのが通常の条件であるが、本試験では、これより厳しく、皮膜に変色やシワが発生し易い条件に設定した。このため、本発明の分離精製処理を施していない従来のメタンスルホン酸を使用した比較例1～2では、皮膜に変色やシワが発生したものと思われるが、実施例1～10では、この厳しい条件にもかかわらず、シワは見られず、光沢も概ね良好であった。

実施例1～6と比較例1の対比から、スズメッキ浴においては、アルカンスルホン酸に本発明の分離精製処理を施すと、分離精製を行わない場合よりリフロー性が

大きく向上することが確認できた。また、実施例9～10と比較例2との対比から、スズ合金メッキ浴においても、本発明の分離精製処理は、リフロー性の向上に寄与することが確認できた。さらに、実施例1と比較例2との対比から、アルカンスルホン酸に減圧濃縮処理を施す場合、リフロー性の向上には加温下での濃縮が重要であることが確認できた。実施例1～6と実施例7～8とを対比すると、減圧濃縮処理と固相抽出処理を組み合わせることで、これらの処理の一方のみを行う場合よりリフロー性が改善されることが判明した。

以上のように、本発明の分離精製を施したアルカンスルホン酸をベース酸として含有するスズメッキ浴及びスズ合金メッキ浴では、分離精製を施していないアルカンスルホン酸を含有するメッキ浴と比べて、得られるメッキ皮膜のリフロー性が改善される点で明らかな優位性があることが判る。よって、本発明のメッキ浴から得られるスズ皮膜又はスズ合金皮膜を電子部品などに適用した場合、メッキの信頼性を従来より顕著に高めることができる。

次いで、通常より陰極電流密度を高く設定して、ヤケやムラが発生し易い条件下でメッキを行い、実施例及び比較例の各メッキ浴から得られる電着皮膜の外観を評価した。

《スズ系メッキ皮膜の外観評価試験例》

実施例1～17及び比較例1、3～6の各スズメッキ浴及びスズ合金メッキ浴を用いて、下記条件で電気メッキを行い、Cu系リードフレーム上に膜厚10μmのスズメッキ皮膜又はスズ合金メッキ皮膜を形成した。メッキ後の各リード端面の皮膜の析出状態を拡大鏡で観察し、更に、リードフレーム全体のメッキムラの発生

状況を目視観察して、皮膜外観の優劣を評価した。

[メッキ条件]

		Sn浴	Sn-Cu浴	Sn-Bi浴	Sn-Ag浴
	浴温(°C)	30	30	30	30
5	電流密度(A/dm ²)	40	30	40	30

皮膜外観の評価基準は次の通りである。

A : 皮膜にヤケ、ムラは見られない。

B : リード端面にわずかにヤケが見られるが、ムラは見られない。

10 C : リード端面にヤケが見られるが、ムラは見られない。

D : リードのほぼ全面にヤケ、ムラが見られる。

下記表2に試験結果を示す。

表 2

	実施例												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
皮膜外観	B	B	B	B	B	B	A	A	A	A	B	B	B

表2(続き)

	実施例				比較例					
	14	15	16	17	1	2	3	4	5	6
皮膜外観	A	A	A	A	C	—	C	C	C	C

皮膜外観の評価は、比較例1、3～6ではCであったが、実施例1～17ではA～Bという優れた結果であった。

通常、電気メッキの陰極電流密度は10～20 A/dm²程度であるが、本試験では、40～50 A/dm²に増大させて、ヤケやムラが発生し易い厳しい条件に設定20 した。このため、本発明の分離精製処理を施していない従来のメタンスルホン酸を使用した比較例1、3～6では、ヤケが発生したものと思われる。これに対して、実施例1～17では、この厳しい条件にもかかわらず、ムラは見られず、ヤケも概ね見られなかった。

実施例1、2～7と比較例1との対比から、スズメッキ浴においては、本発明の分離精製処理を施したアルカンスルホン酸を用いると、分離精製を行わない場合より皮膜外観が大きく改善されることが確認できた。また、実施例10～11と比較25

例3との対比から、スズ-銅合金メッキ浴においても、本発明の分離精製処理を施したアルカンスルホン酸は、皮膜外観の改善に寄与することが確認できた。スズ-ビスマス合金メッキ浴(実施例12、15と比較例4との対比)、スズ-銀合金メッキ浴(実施例13、17と比較例6との対比)においても、本発明の分離精製処理を施したアルカンスルホン酸が、皮膜外観の改善に寄与することは明白である。さらに、
5 実施例12と比較例5との対比から、アルカンスルホン酸に減圧濃縮処理を施す場合には、皮膜外観の改善には加温下で行うことが重要であることが確認できた。実施例1、2~6、11~13と、実施例7~10、14~17とを対比すると、減圧濃縮処理と固相抽出処理を組み合わせることで、これらの処理の一方のみを行う
10 場合より皮膜外観が改善されることが判明した。

このように、本発明の分離精製処理を施したアルカンスルホン酸をベース酸として含有するスズメッキ浴及びスズ合金メッキ浴は、分離精製を施さないアルカンスルホン酸を含有するメッキ浴に比べて、得られるメッキ皮膜の外観を改善する点で明らかな優位性があることが判る。この点からも、本発明のメッキ浴から得られた
15 スズ皮膜又はスズ合金皮膜を電子部品などに適用した場合、メッキの信頼性を従来より顕著に高めることができることが明らかである。

以上を総合すると、市販のメタンスルホン酸に減圧濃縮処理及び/又は固相抽出処理を施して得られた精製メタンスルホン酸をベース酸とするスズメッキ浴又はスズ合金メッキ浴を用いて電気メッキを行うと、メッキ皮膜の外観、リフロー性等を
20 改善できることが明らかになった。

メタンスルホン酸にこれらの特定の精製分離処理を施すと優れたメッキ特性が得られることは、精製分離によってメタンスルホン酸からメッキ特性に悪影響を与える不純物が排除されていることを強く推測させるものである。

そこで、上記精製分離によりメタンスルホン酸から排除されるイオウ化合物を特定し、これらのイオウ化合物の中で、メッキ特性に悪影響を及ぼす成分と、影響を及ぼさない成分を確認する作業を下記の試験に基づいて順次行った。
25

《メタンスルホン酸中の不純物の単離・同定試験例》

市販のメタンスルホン酸100mlをジクロロメタン300mlで抽出し、その後、エバポレーターでジクロロメタンを除去した。次いで、抽出・溶媒除去を数回
30 繰り返し、不純物の含水混合物を得た。不純物中に含まれる水分を除くためにジク

ロロメタンを30ml加え、硫酸ナトリウム5gを加えた。上澄み液をデカンテーションし、エバボレーターで溶媒除去した後、不純物の混合物を得た。

得られた不純物の混合物に3mlのメタノールを加え、リサイクル分取型の高速液体クロマトグラフィー（日本分析工業（株）製；LC-908型）を用いて以下に示す条件で測定し、単離物を得た。

カラム：Shodex Asahipak GS-310 21G

移動相：メタノール

流速：3.8ml/分

検知器：RI

10 上記単離物は、¹³C-NMR、¹H-NMR、IR、GC-MS、MS、元素分析などの各種分析機器を用いて同定した。

その結果、各種分析データに基づいて下記のイオウ化合物(1)～(5)が同定できた。

尚、下記の分析データにおいて、¹H-NMRのsはシングレットピーク、IRのwは弱いピーク、mはミドルピーク、sは強いピークを意味する。

15 (1)ジメチルジスルフィド

P & T-GC/MS : m/s 94, 79, 61, 45

(2)メタンチオスルホン酸S-メチル

¹H-NMR(ppm) : 2.709(s, 3H, -SO₂CH₃)、3.315(s, 3H, -SCH₃)

IR(cm⁻¹) : 1134.1(s, R-SO₂-R)、1305.7(m, R-SO₂-R)、1330.8(m, -S-CH₃)、

20 1410.0(w, -S-CH₃)

(3)α-クロロジメチルスルホン

¹H-NMR(ppm) : 3.054(s, 3H, -SO₂CH₃)、4.447(s, 2H, -CH₂Cl)

IR(cm⁻¹) : 761.8(s, -CH₂-Cl)、1120.6(s, R-SO₂-R)、1245.9(m, -CH₂-Cl)、

1313.4(s, R-SO₂-R)

25 GC/MS : m/s 128, 113, 93, 79, 63, 49

元素分析(C, H) : (C₂H₅SO₂Cl) C:18.89%, H:3.48%

(4)α-メチルスルホニル-α, α-ジクロロジメチルスルホン

¹H-NMR(ppm) : 2.920(s, 3H, -SO₂CH₃)、3.369(s, 3H, -SOCH₃)

¹³C-NMR(ppm) : 36.873, 39.832, 105.880

30 IR(cm⁻¹) : 1083.9(s, -SOCH₃)、1147.6(s, R-SO₂-R)、1321.1(s, R-SO₂-R)、

1332.7 (m, -SOCH₃)

元素分析 (C, H, N, S, O) :

(C₃H₆S₂O₃Cl₂) C:16.20%, H:2.56%, S:29.86%, O:21.54%

(5) ジメチルスルホン

5 ¹H-NMR (ppm) : 2.991 (s, 3H, -SO₂CH₃)

IR (cm⁻¹) : 1136.0 (s, R-SO₂-R)、1298.0 (s, R-SO₂-R)

尚、70%の市販メタンスルホン酸1リットルからジクロロメタンによって不純物を抽出することにより、精製前のメタンスルホン酸中に存在する不純物濃度を求めた。この結果を、推定も含めて示すと、メタンチオスルホン酸S-メチル(2)は1.6 ppm、ジメチルスルホン(5)は2.5 ppmであり、ジメチルスルホン(5)の含有濃度に照らして、α-クロロジメチルスルホン(3)は1.2 ppm、α-メチルスルホニル-α, α-ジクロロジメチルスルホン(4)は2.5 ppmと夫々推定できる。また、ジメチルジスルフィド(1)の含有濃度はジメチルスルホン(5)とあまり変わらないものと思われる。

そこで、上記試験で単離、同定された5種のイオウ化合物を、精製例1の減圧濃縮処理で得られた精製メタンスルホン酸に夫々微量添加して、各イオウ化合物を不純物として含むスズメッキ浴及びスズ合金メッキ浴を調製した。これらのメッキ浴から得られる電着皮膜の外観の優劣を評価し、各イオウ化合物について、メッキ特性に悪影響を及ぼす成分であるか、或は影響を及ぼさない成分であるかの判定試験を行った。

《イオウ化合物のメッキ特性への影響度判定試験例》

以下では、スズメッキ浴、スズ-ビスマス合金メッキ浴、スズ-銀合金メッキ浴に分けて順次説明する。

25 (1) スズメッキ浴

下記の組成のスズメッキ浴を作製した。

塩化第一スズ(Sn ²⁺ として)	60 g / l
------------------------------	----------

精製例1のメタンスルホン酸	106 g / l
---------------	-----------

ノニオン系界面活性剤	10 g / l
------------	----------

30 アニオン系界面活性剤 少量

酸化防止剤

少量

上記メッキ浴では、ノニオン系界面活性剤としては、ビスフェノールポリエトキシレートを使用した。また、アニオン系界面活性剤としてはジブチルナフタレンスルホン酸ナトリウムを2g／1程度含有させ、酸化防止剤としてはアスコルビン酸を1g／1程度含有させた。

次いで、上記スズメッキ浴に、前記試験で単離したイオウ化合物(1)～(5)を夫々単独で添加し、また、イオウ化合物(3)と(4)を1対1の重量混合比で併用添加するとともに、そのメッキ浴中の添加濃度を0～5ppm(1ppmごとに変化させた)、10ppm、50ppm、100ppm、200ppmに夫々変化させた。

そして、各イオウ化合物の添加濃度が異なるスズメッキ浴を用いて、浴温40℃、陰極電流密度20A/dm²、カソードロッカー6m／分の条件にて、Cu系リードフレーム上に膜厚10μmのスズ皮膜を形成した。得られたメッキ皮膜について、上記したメッキ皮膜の外観評価試験例と同様にして、各リード端面の皮膜の析出状態を拡大鏡で観察するとともに、リードフレーム全体のメッキムラの発生状況を目視観察し、皮膜外観の優劣を評価した。

皮膜外観の評価基準は次の通りである。

A：メッキ皮膜の全表面積のうち、60%以上が良好な外観である。

B：メッキ皮膜の全表面積のうち、良好な外観が40～60%である。

C：メッキ皮膜の全表面積のうち、良好な外観が40%より少ない。

下記表に試験結果を示す。化合物(1)はジメチルジスルフィド、化合物(2)はメタンチオスルホン酸S-メチル、化合物(3)はα-クロロジメチルスルホン、化合物(4)はα-メチルスルホニル-α, α-ジクロロジメチルスルホン、化合物(5)はジメチルスルホンである。

	(5)	(1)	(2)	(3)	(4)	(3)+(4)
25	0 ppm	A	A	A	A	A
	1 ppm	A	A	A	A	B
	2 ppm	A	A	B	B	C
	3 ppm	A	A	B	B	C
	4 ppm	A	A	C	C	C
30	5 ppm	A	A	C	C	C

10 ppm	A	A	C	C	C	C
50 ppm	A	A	C	C	C	C
100 ppm	A	B	C	C	C	C
200 ppm	A	C	C	C	C	C

5

以上の結果から、ジメチルスルホン(5)は、200 ppm混入してもメッキ皮膜の外観を損なわず、メッキ特性に影響を与えないことが判る。

また、ジメチルジスルフィド(1)は、200 ppmで皮膜外観の評価はC、100 ppm(即ち、100 ppm以上で200 ppm未満)での評価はBであった。従って、10 ジメチルスルホン(5)との対比からも明らかのように、ジメチルジスルフィド(1)はメッキ特性に悪影響を及ぼすことが確認できた。

また、メタンチオスルホン酸S-メチル(2)、 α -クロロジメチルスルホン(3)、 α -メチルスルホニル- α 、 α -ジクロロジメチルスルホン(4)は、夫々4 ppmでの外観評価はC、3 ppm(即ち、3 ppm以上で4 ppm未満)ではBであった。この結果から、化合物(2)～(4)は、ジメチルジスルフィド(1)と同様にメッキ特性に悪影響を及ぼすことが確認できた。また、化合物(2)～(4)は、化合物(1)よりメッキ浴中での許容可能な濃度が低く、ごく微量を越えて浴中に存在しても、メッキ特性に悪影響を及ぼすことが判明した。

さらに、イオウ化合物同士が共存する場合に着目すれば、例えば、化合物(3)又は(4)が単独で2 ppm存在すると外観評価はBであるが、共存状態では合計濃度が2 ppmになると評価はCに低下する。また、共存状態では、合計濃度が1 ppm(即ち、1 ppm以上で2 ppm未満)での評価はBである。これらの結果から、化合物(3)及び(4)は、夫々が単独で存在する場合に比べて、共存状態では、同じ濃度でも外観評価が劣ることが確認できた。従って、複数のイオウ化合物が共存すると、その相乗作用でメッキ特性の低下がさらに促進されてしまうことが判った。

以上のように、メタンスルホン酸をベース酸とするスズメッキ浴において、メタンスルホン酸中に存在する不純物としての各種のイオウ化合物は、その全てがメッキ特性に影響を及ぼすものではなく、メッキ特性に影響を及ぼさないジメチルスルホン(5)のような化合物が存在し、特定の化合物だけがメッキ特性に悪影響を及ぼすことが確認できた。上記したとおり、メッキ特性に悪影響を及ぼす成分は、化合物(1)

～(4)であり、分子内に酸化数+IV以下のイオウ原子を有する化合物、及びイオウ原子と塩素原子を併有する化合物であるという重要な点が明らかになった。

また、化合物(1)～(4)の間でも、メッキ特性への影響の強度(即ち、メッキ浴中の許容濃度)は異なり、単独成分として浴に存在する条件では、化合物(1)の許容濃度は200 ppm未満、化合物(3)～(4)の許容濃度は4 ppm未満と推定できる。

さらに、単独ではなく複数成分がメッキ浴に共存するとその相乗作用でメッキ特性の低下がさらに促進される傾向が確認できた。化合物(1)～(4)の2種以上が浴に共存する条件では、その合計許容濃度は2 ppm未満に低下すると推定できる。

(2)スズーピスマス合金メッキ浴

10 下記の組成でスズーピスマス合金浴を作製した。

硫酸第一スズ(Sn^{2+} として) 80 g／1

硫酸ピスマス(Bi^{3+} として) 8 g／1

精製例1のメタンスルホン酸 150 g／1

ノニオン系界面活性剤 少量

15 酸化防止剤 少量

上記メッキ浴では、ノニオン系界面活性剤としては、ノニルフェノールポリエトキシレートを5 g／1程度含有させ、酸化防止剤としては、アスコルビン酸を1 g／1程度含有させた。

次いで、上記したスズーピスマス合金メッキ浴に、前述したスズメッキ浴と同様の添加条件で、前記試験で単離したイオウ化合物(1)～(5)を添加して電着皮膜の外観を評価した。即ち、イオウ化合物(1)～(5)について、0 ppm～200 ppmの範囲でメッキ浴中の濃度を変化させて単独又は併用で添加し、スズメッキ浴と同様の電気メッキ条件でCu系リードフレーム上にスズーピスマス合金皮膜を形成して、電着皮膜の外観の優劣を評価した。評価基準は前記スズ浴の場合と同じである。

25 下記表に試験結果を示す。

	(5)	(1)	(2)	(3)	(4)	(3)+(4)
0 ppm	A	A	A	A	A	A
5 ppm	A	A	A	A	A	B
10 ppm	A	A	A	A	B	C
30 50 ppm	A	A	B	B	C	C

100 ppm	A	A	C	C	C	C
200 ppm	A	B	C	C	C	C

この結果から、ジメチルスルホン(5)については、200 ppm混入してもメッキ皮膜の外観を損なわず、メッキ特性に影響を与えないことが判る。

5 これに対して、化合物(1)～(4)は、その混入によってメッキ皮膜の外観を低下させることからメッキ特性に悪影響を及ぼすことが確認できる。メッキ特性への影響は、化合物の種類によって異なり、スズメッキ浴における傾向と同様に、メッキ特性への影響は、化合物(1)は小さく、化合物(4)は大きく、化合物(2)～(3)は、(1)と(4)の中間であることが判明した。

10 以上のように、メタンスルホン酸をベース酸とするスズーピスマス合金メッキ浴においても、メタンスルホン酸中に含まれる不純物としてのイオウ化合物は、その全てがメッキ特性に影響を及ぼすのではなく、メッキ特性に影響を及ぼさないジメチルスルホン(5)のような化合物が存在する反面、分子内に酸化数+IV以下のイオウ原子を有する化合物と、イオウ原子と塩素原子を有する化合物がメッキ特性に悪影響を及ぼすという重要な点が明らかになった。

また、スズメッキ浴の場合と同様に、化合物(1)～(4)は、単独ではなく複数成分がメッキ浴に共存する場合には、相乗作用でメッキ特性の低下がさらに促進される傾向があることが判った。

また、スズーピスマス合金メッキ浴では、メッキ特性に悪影響を与える化合物(1)～(4)の許容濃度はスズメッキ浴の場合より大きいことが確認できた。化合物(1)については、スズメッキ浴では、200 ppmでの外観評価はCであるのに対して、スズーピスマス合金メッキ浴では、200 ppmでの外観評価はBであるため、200 ppmを越えてもB評価の可能性がある。また、化合物(4)については、スズメッキ浴では、10 ppmでの外観評価はCであるのに対して、スズーピスマス合金メッキ浴では、10 ppmでの外観評価はBであるため、10 ppmを越えてもCではなくB評価の可能性がある。この様に、各化合物の浴中での許容濃度はスズーピスマス合金メッキ浴の方がスズメッキ浴より大きいことが確認できた。

従って、これらの特定のイオウ化合物が不純物として浴中に存在する場合、スズーピスマス合金メッキ浴では、メッキ特性の低下への抵抗力はスズメッキ浴の場合より大きく、スズメッキ浴より不純物濃度が増してもメッキ特性への悪影響が現れ

にくいことが推定できる。

(3) スズー銀合金メッキ浴

下記の組成でスズー銀合金メッキ浴を作製した。

	硫酸第一スズ(Sn ²⁺ として)	80 g / 1
5	硝酸銀(Ag ⁺ として)	8 g / 1
	精製例1のメタンスルホン酸	150 g / 1
	安定剤	40 g / 1
	ノニオン系界面活性剤	少量
	酸化防止剤	少量
10	上記スズー銀合金メッキ浴では、ノニオン系界面活性剤と酸化防止剤の種類と含有量は前記スズーピスマス合金メッキ浴の場合と同じである。また、安定剤としてはオグリコールポリエトキシレートを使用した。	

上記したスズー銀合金メッキ浴に、前述したスズメッキ浴と同様の添加条件で、前記試験で単離したイオウ化合物(1)～(5)を添加して電着皮膜の外観を評価した。

15 即ち、イオウ化合物(1)～(5)について、0 ppm～200 ppmの範囲でメッキ浴中の濃度を変化させて単独又は併用で添加し、スズメッキ浴と同様の電気メッキ条件でCu系リードフレーム上にスズー銀合金皮膜を形成して電着皮膜の外観の優劣を評価した。評価基準は前記スズ浴の場合と同じである。

下記表に試験結果を示す。

	(5)	(1)	(2)	(3)	(4)	(3)+(4)
	A	A	A	A	A	A
	A	A	A	A	A	C
	A	A	B	B	B	C
	A	A	C	C	C	C
20	100 ppm	A	A	C	C	C
	200 ppm	A	B	C	C	C

この結果から、ジメチルスルホン(5)については、200 ppm混入してもメッキ皮膜の外観を損なわず、メッキ特性に影響を与えないことが判る。

これに対して、化合物(1)～(4)は、その混入によってメッキ皮膜の外観を低下させることからメッキ特性に悪影響を及ぼすことが確認できる。メッキ特性への影響

は、化合物の種類によって異なり、スズメッキ浴での傾向と同様に、メッキ特性への影響は、化合物(1)は小さく、化合物(2)～(4)は化合物(1)より大きいことが判明した。

以上のように、メタンスルホン酸をベース酸とするスズー銀合金メッキ浴においても、メタンスルホン酸中に含まれる不純物としてのイオウ化合物は、その全てがメッキ特性に影響を及ぼすものではなく、メッキ特性に影響を及ぼさないジメチルスルホン(5)のような化合物が存在する反面、分子内に酸化数+IV以下のイオウ原子を有する化合物と、イオウ原子と塩素原子を有する化合物だけがメッキ特性に悪影響を及ぼすという重要な点が明らかになった。

また、スズメッキ浴の場合と同様に、化合物(1)～(4)は、単独ではなく複数成分がメッキ浴に共存する場合には、相乗作用でメッキ特性の低下がさらに促進される傾向があることが判った。

また、スズー銀合金メッキ浴では、メッキ特性に悪影響を与える化合物(1)～(4)の許容濃度はスズメッキ浴の場合より大きく、スズーピスマス合金メッキ浴の場合より小さいことが確認できた。例えば、化合物(1)が浴中に 200 ppm 存在する場合、スズー銀合金浴での外観評価はBであるが、スズ浴ではCであり、化合物(4)が浴中に 10 ppm 存在する場合、スズー銀合金浴での外観評価はBであるが、スズ浴ではCである。この様に、各化合物の浴中での許容濃度は、スズー銀合金浴の方がスズ浴より大きい。また、化合物(2)又は(3)が、浴中に 10 ppm 存在する場合、スズー銀合金浴での外観評価はBであるが、スズーピスマス合金浴ではAであることから、各化合物の浴中での許容濃度はスズーピスマス合金浴の方がスズー銀合金浴より大きいことが認められた。

以上より、これらの特定のイオウ化合物が不純物として存在する場合、スズー銀合金浴でのメッキ特性の低下への抵抗力は、スズメッキ浴の場合より大きく、スズーピスマス合金浴の場合より小さい傾向が確認できた。よって、スズー銀合金浴の場合には、スズ浴より不純物濃度が増加してもメッキ特性への悪影響が現れにくく、スズーピスマス合金浴より現れ易いことが推定できる。

請求の範囲

1.

(a) 可溶性第一スズ塩、又は

銅塩、ビスマス塩、銀塩、インジウム塩、亜鉛塩、ニッケル塩、コバルト塩及びアンチモン塩からなる群から選ばれた少なくとも一種の可溶性塩と可溶性第一スズ塩との混合物、
並びに

(b) アルカンスルホン酸及びアルカノールスルホン酸からなる群から選ばれた少なくとも一種の脂肪族スルホン酸

10 を含有するスズ含有メッキ浴において、

該脂肪族スルホン酸が、分子内に酸化数+IV以下のイオウ原子を有する化合物、及び分子内にイオウ原子と塩素原子を有する化合物からなる不純物としてのイオウ化合物の含有量が微量以下の精製脂肪族スルホン酸であることを特徴とするスズ含有メッキ浴。

15 2. 分子内に酸化数+IV以下のイオウ原子を有する化合物が、ジメチルジスルフィドであり、該化合物のメッキ浴中の含有量が200 ppm未満である請求項1に記載のスズ含有メッキ浴。

3. 分子内に酸化数+IV以下のイオウ原子を有する化合物が、メタンチオスルホン酸S-メチルであり、該化合物のメッキ浴中の含有量が4 ppm未満である請求
20 項項1に記載のスズ含有メッキ浴。4. 分子内にイオウ原子と塩素原子を有する化合物が、 α -クロロジメチルスルホンであり、当該化合物のメッキ浴中の含有量が4 ppm未満である請求項1に記載のスズ含有メッキ浴。5. 分子内にイオウ原子と塩素原子を有する化合物が、 α -メチルスルホニル-
25 α , α -ジクロロジメチルスルホンであり、該化合物のメッキ浴中の含有量が4 ppm未満である請求項1に記載のスズ含有メッキ浴。6. 分子内に酸化数+IV以下のイオウ原子を有する化合物が、ジメチルジスルフィド及びメタンチオスルホン酸S-メチルであり、分子内にイオウ原子と塩素原子を有する化合物が、 α -クロロジメチルスルホン及び α -メチルスルホニル- α , α -ジクロロジメチルスルホンであって、
30

ジメチルジスルフィド、メタンチオスルホン酸 S-メチル、 α -クロロジメチルスルホン及び α -メチルスルホニル- α , α -ジクロロジメチルスルホンからなる群から選ばれたイオウ化合物の 2 種以上がメッキ浴中に存在し、

該イオウ化合物のメッキ浴中の合計含有量が 2 ppm 未満である請求項 1 に記載 5 のスズ含有メッキ浴。

7. 精製脂肪族スルホン酸が、アルキルメルカプタン若しくはジアルキルジスルフィドを湿式酸化して得られた脂肪族スルホン酸、又はハロゲン化アルキルスルホニルを加水分解して得られた脂肪族スルホン酸を精製したものである請求項 1 に記載のスズ含有メッキ浴。

10 8. 精製脂肪族スルホン酸が、脂肪族スルホン酸に加温下で減圧濃縮処理を施したものである請求項 1 に記載のスズ含有メッキ浴。

9. 精製脂肪族スルホン酸が、脂肪族スルホン酸を吸着剤に接触させて固相抽出処理を施したものである請求項 1 に記載のスズ含有メッキ浴。

10. 精製脂肪族スルホン酸が、同一の吸着剤又は異なる種類の吸着剤を用いて、 15 2 回以上の固相抽出処理を施したものである請求項 9 に記載のスズ含有メッキ浴。

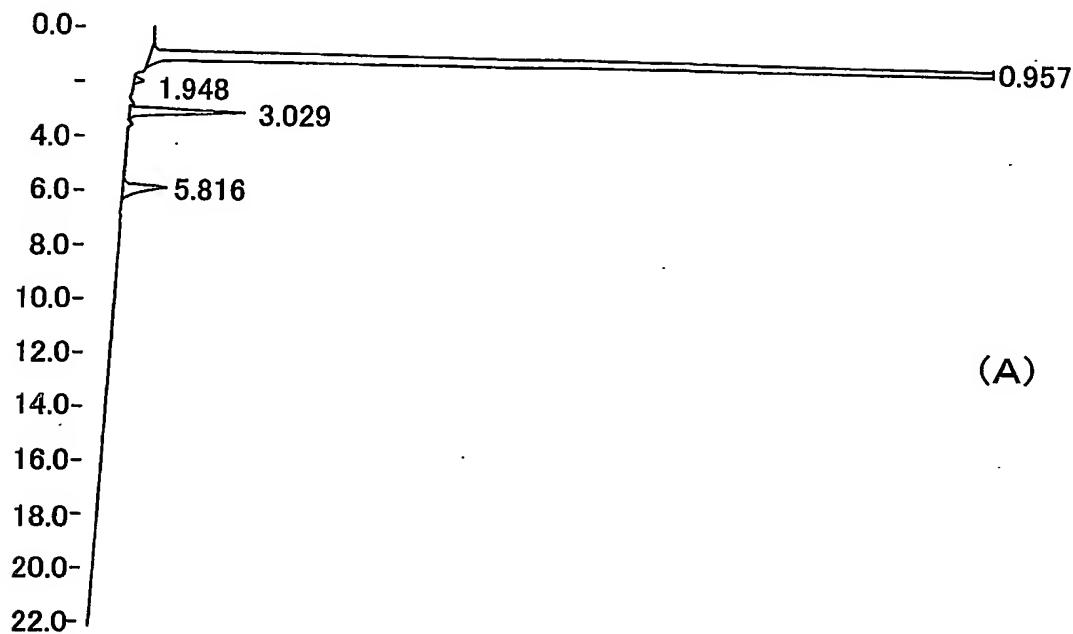
11. 精製脂肪族スルホン酸が、脂肪族スルホン酸に、減圧濃縮処理と固相抽出処理とを組み合わせて施したものである請求項 1 に記載のスズ含有メッキ浴。

12. アルカンスルホン酸がメタンスルホン酸である請求項 1 に記載のスズ含有メッキ浴。

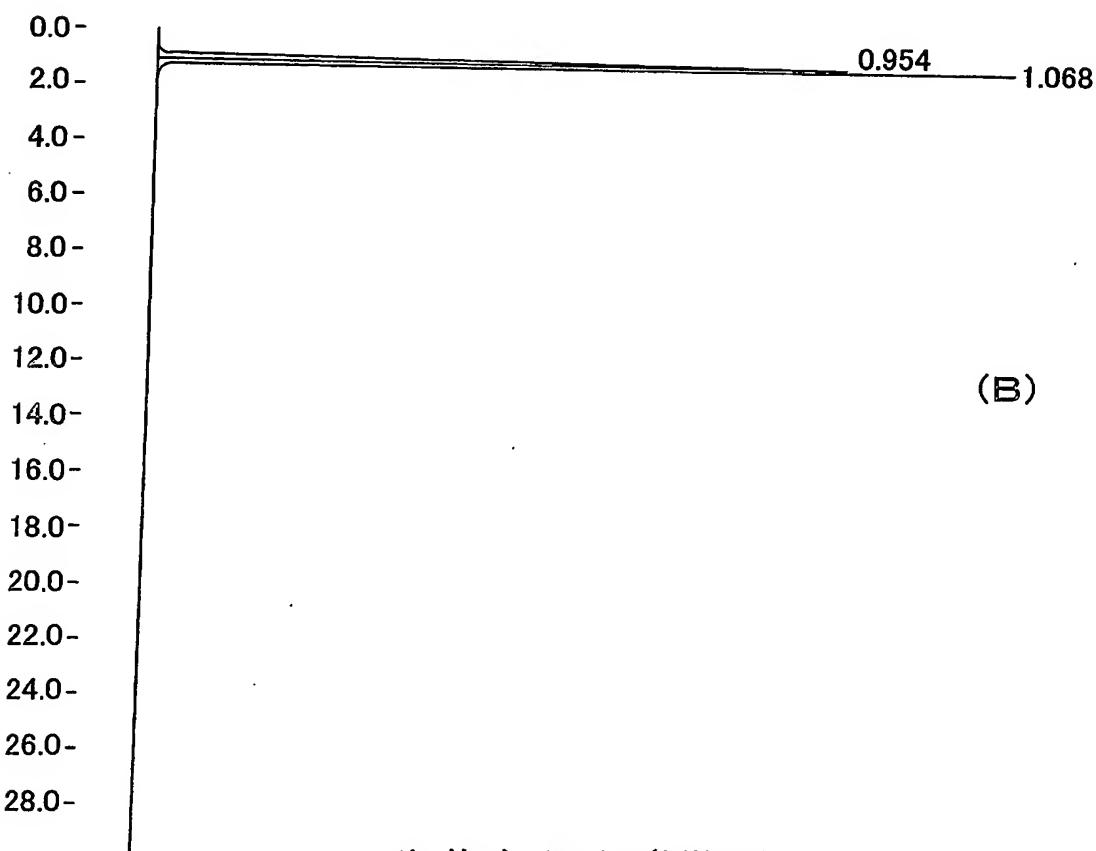
20 13. 請求項 1 に記載のメッキ浴を用いてパンプを形成することを特徴とするパンプ形成方法。

1/1

Fig. 1



(A)



(B)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000524

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C25D3/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C25D3/30, 3/32, 3/60

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1138805 A2 (Shipley Co. LLC), 04 October, 2001 (04.10.01), & JP 2001-323392 A Par. No. [0010] & US 6322686 B1 & KR 2001-95155 A & CN 1326015 A	1-13
A	EP 1167582 A1 (Shipley Co. LLC), 02 January, 2002 (02.01.02), & JP 2002-121692 A Par. No. [0023] & US 2002/153260 A1 & KR 2002-3104 A	1-13
A	JP 8-64601 A (Fujitsu Ltd.), 08 March, 1996 (08.03.96), (Family: none)	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

"A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search
08 March, 2004 (08.03.04)

Date of mailing of the international search report
23 March, 2004 (23.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/000524

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' C 25 D 3 / 60

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' C 25 D 3 / 30, 3 / 32, 3 / 60

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 1138805 A2 (Shipley Company LLC) 2001. 10. 04 & JP 2001-323392 A, 段落0010 & US 6322686 B1 & KR 2001-95155 A & CN 1326015 A	1-13

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 03. 2004

国際調査報告の発送日

23. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

日比野 隆治

4 E 9043

電話番号 03-3581-1101 内線 3423

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/000524

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	E P 1 1 6 7 5 8 2 A 1 (Shipley Company LLC) 2 0 0 2 . 0 1 . 0 2 & J P 2 0 0 2 - 1 2 1 6 9 2 A, 段落 0 0 2 3 & U S 2 0 0 2 / 1 5 3 2 6 0 A 1 & K R 2 0 0 2 - 3 1 0 4 A	1 - 1 3
A	J P 8 - 6 4 6 0 1 A (富士通株式会社) 1 9 9 6 . 0 3 . 0 8 (ファミリーなし)	1 - 1 3